

博士論文（要約）

酸化亜鉛バリスタ素子の電気特性に影響
する因子とそのメカニズムに関する研究

塚本直之

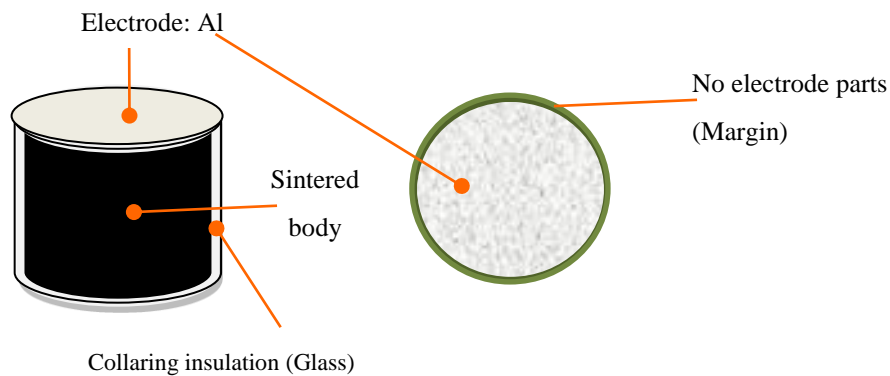
第1章 緒論

1.1 背景

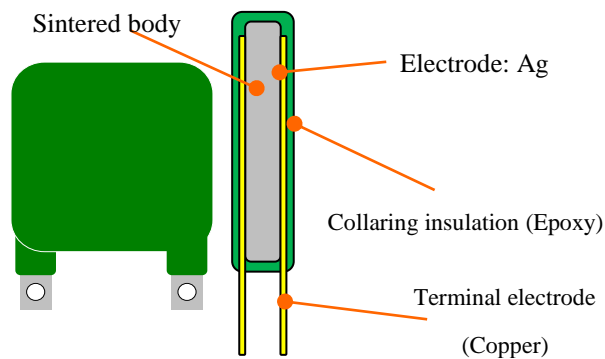
1.1.1 ZnO 素子の構造

酸化亜鉛バリスタ素子(ZnO 素子, Metal Oxide Varistor (MOV)ともいう)は, 特定の添加物を含む酸化亜鉛(ZnO)焼結体に見いだされた粒界現象を応用し, 電流領域によって抵抗が変化するセラミックスである^{(1)~(6)}。ZnO 素子の組成配合としては, 主添加物として酸化ビスマスの系と酸化プラセオジウムの系に分かれるが, 本研究では酸化ビスマスの系を主に調査を実施した。

ZnO 素子の構造は Fig.1.1.1 に示すように焼結体の側面にガラス等の絶縁層を形成し, また, 上下面には電極を施す。電極は, 素子の全面に形成するものと, 電極径を若干小さくし見切り部(電極未塗布部)を形成しているものとがある。また, 低圧素子は下記のように角型でかつ電極面と端子金具を半田付けした後, エポキシ樹脂でコートする構造のものもある。本研究では, 前者の構造の素子で基本的に全面電極を採用している。



a) ZnO varistor for high voltage



b) ZnO varistor for low voltage

Fig.1.1.1 Structure of ZnO varistor

1.1.1 ZnO 素子応用製品の用途の広がり

Fig.1.1.2は、ZnO素子の分類とそれぞれが使われる用途を示しているが、低圧電源から発変電用高圧まで幅広く使用されている。さらに、積層タイプで面実装可能な積層バリスタも実用化され、サージではなくノイズ対策部品として使われている。

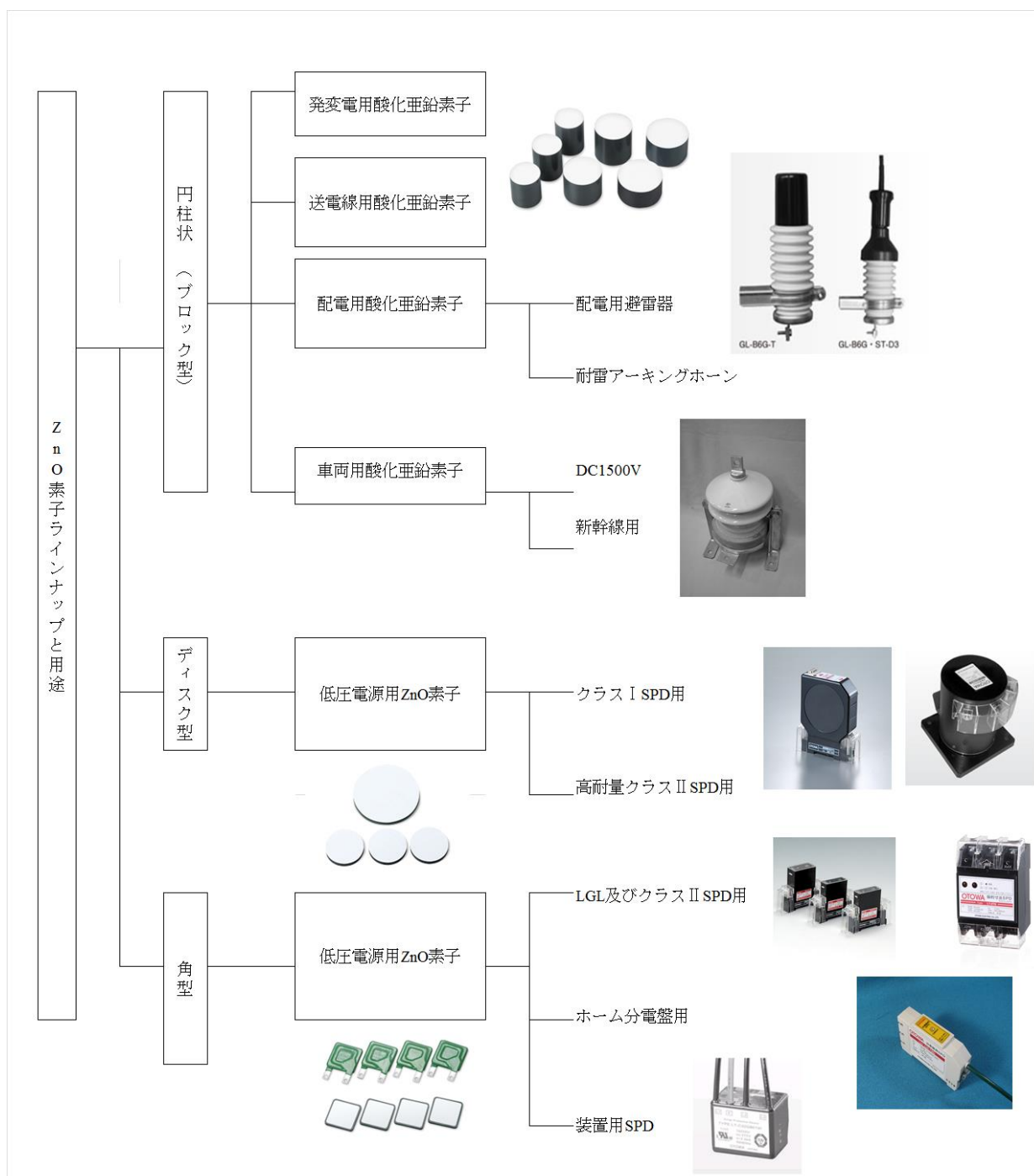


Fig.1.1.2. ZnO varistor Elements and their application

1.1.3 ZnO 素子の役割

ZnO素子による雷サージ防護メカニズムをFig1.1.3に示す。通常ZnO素子は、保護する電気・電子機器に並列に接続した状態で使われ、サージの無い場合の通常使用電圧下ではZnO素子は抵抗が大きく絶縁性であり、微小な漏れ電流しか流れない。しかし、雷サージの進入時にはZnO素子は瞬時に低抵抗化し、雷電流を自身に流すと同時に電圧を機器の耐電圧以下に制限することが可能となる。これが、電気・電子機器を雷から保護するメカニズムである。

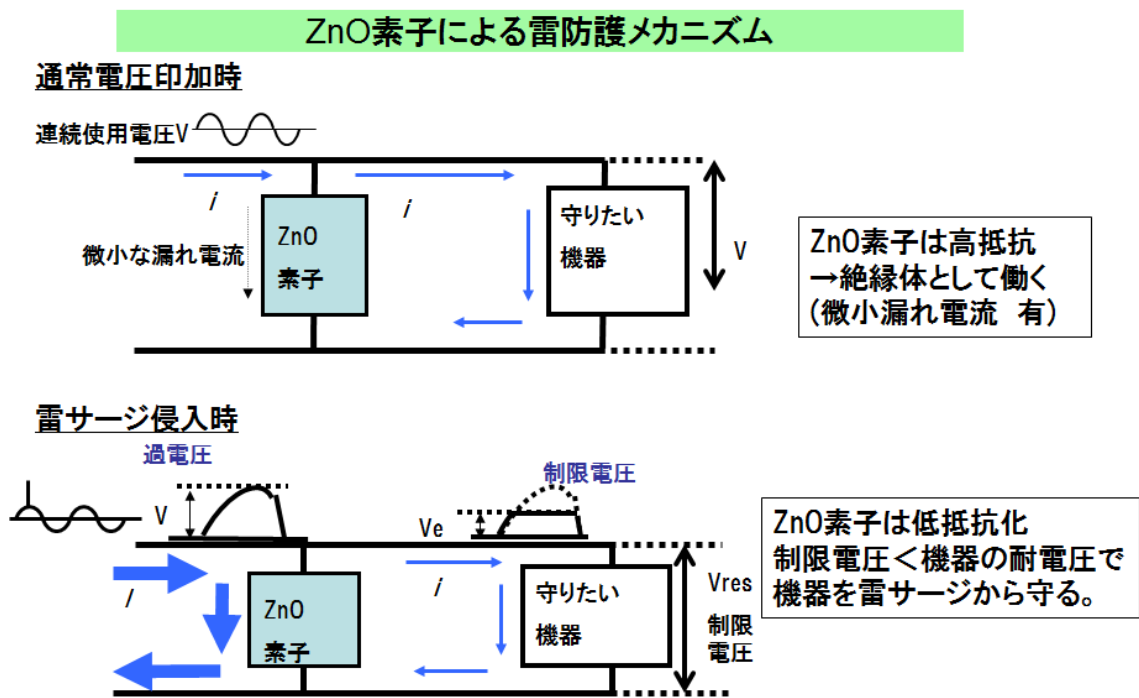


Fig.1.1.3. Mechanisms of surge protection using ZnO elements

電力用のZnO素子は主に電力用避雷器（アレスタとも称される）の内部の特性要素として使用されている^{(7)~(9)}。避雷器は発電用、送電線用及び配電用として各種の用途に使用され、雷に対する電力設備の保護に国内外で広範囲に使用されている。

Fig.1.1.4に日本国内で使用されている配電用避雷器の構造例を示すが、この例において雷による過電圧を抑制する避雷器の最も基本的な機能に関するものはZnO素子である。それ以外の部品（碍管、スプリング、端子等）は屋外環境での使用や機械的的要求または電導の目的に必要とされる。このようにZnO素子は避雷器の基本となる特性を決定づける最も重要で主要な部品であり、最大連続使用電圧やインパルス電流耐量などの責務に応じて各種の大きさのものが使用されている。

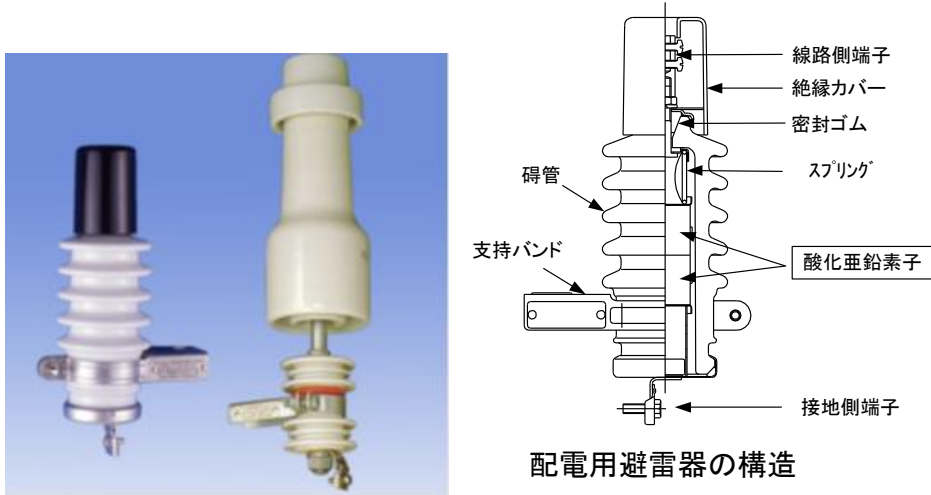


Fig.1.1.4 Surge arresters for Japanese medium voltage distribution line

また、低圧電源用の酸化亜鉛素子については、サージ防護デバイス（SPD, Surge Protective Device）に内蔵されている（Fig.1.1.5 参照）。

IT 社会を迎え、情報通信機器や低圧機器の雷サージからの保護が重要な技術課題としてクローズアップされている。このような中、我が国では低圧回路用サージ防護デバイス（以下 SPD という）に関する JIS（JISC5381-11）⁽¹⁰⁾が制定された。この JIS で規定されている直撃雷用クラス I SPD は、これまで火花放電ギャップ式のみであった。筆者らは、国内で初めて直撃雷用クラス I SPD に適用可能な酸化亜鉛素子（以下 ZnO 素子という）の実用化を実現した。



Fig.1.1.5 Surge protective devices

1.1.4 ZnO 素子技術の進展

ZnO 素子はその非オーム性が発見、実用化されてから 45 年以上がたった今も、雷サージ保護の主要部品として使用され、その性能向上のための研究や改善活動は精力的に行われている。現在までの要素技術の進展⁽¹⁾を Table 1.1.1 に、また実現していく方法を Fig.1.1.6 にそれぞれ示す。

Table 1.1.1 現在までの要素技術の進展

第一世代	(基本性能) V-I 特性の平坦化 高耐量化 高寿命化
第二世代	(微細構造制御) 低電圧化 高耐圧化 高信頼性化
第三世代	(形態制御) 薄膜化, 積層化, マルチ化 ダウンサイジング 異形素子

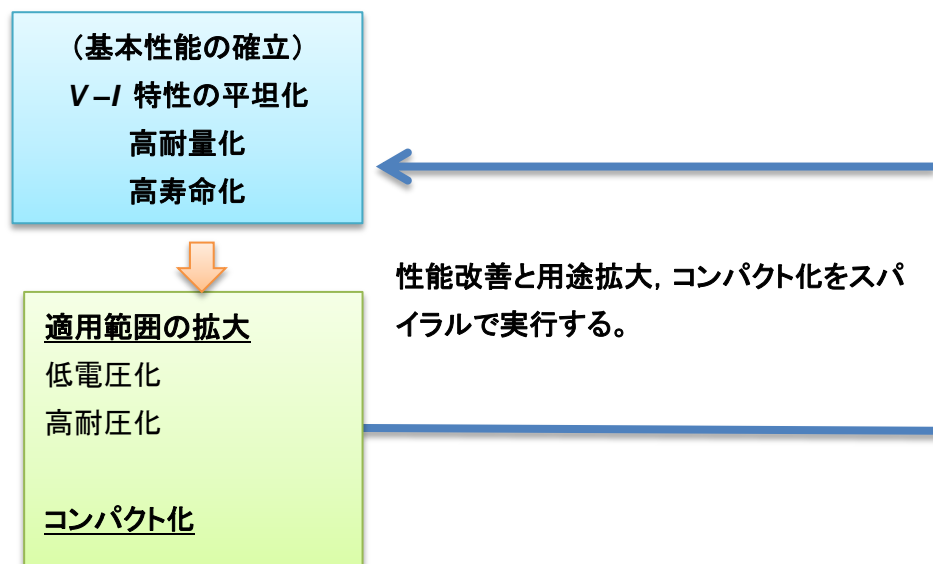


Fig.1.1.6 Improvement spiral

これからの研究開発の方向性としては、必要とされる電気特性を確実に最小限のリソースで実現することが挙げられ、そのためには電気特性に与える ZnO 素子を正確に把握することが重要

である。このためにも、本研究は一助となると考えている。

1.2 ZnO 素子の基本的電気性能について

ZnO 素子の性能評価には、電圧－電流特性の非オーム性、電圧印加時の漏れ電流もしくは電力損失の経時特性（課電寿命）及びサージ電流で ZnO 素子自身が破壊しない最低保証値（サージ耐量）の 3 つの基本性能と避雷器として要求される性能があり、以下に説明をする。

1.2.1 動作開始電圧

ZnO 素子はある電圧で急に電流が流れる特性を示すが、この電圧を動作開始電圧（立ち上がり電圧またバリスタ電圧）という。⁽¹⁾⁽¹¹⁾ 印加電流としては通常直流 1 mA を用いることが多く、本論文でも使用している。しかしながら、IEC 60099-4⁽¹²⁾では、素子の直径面積で除した電流密度が 0.05 ～ 1 mA/cm²である範囲の交流電流を使用することもあり、適用規格によって異なる。

1.2.2 非オーム性

ZnO 素子の基本的な $V-I$ 特性は Fig.1.2.1 に示す。低電流領域は抵抗が高く、高電流領域は抵抗が低い特徴があり、前者は粒界層に起因する抵抗、後者は ZnO 粒子自体の抵抗に近い値となる。耐雷素子として機器を守るうえで、制限電圧（数 kA 印加時の電圧）という指標は重要である、制限電圧が低ければ低いほど、被保護機器に係る電圧は小さくなり、耐雷保護性能が上がる。

また、バリスタの $V-I$ 性は、以下の式で近似される⁽¹⁾。

$$I = \left(\frac{V}{C}\right)^\alpha$$

ここで、 V, I および C は、それぞれ電圧、電流及び定数であり、 α は非オーム性指数と呼べれ、2 点間の電圧、電流値を用いて次式で求められる。 α が高いほど非オーム性が高くなる。

$$\alpha = \frac{\log I_2 - \log I_1}{\log V_2 - \log V_1} = \frac{\log\left(\frac{I_2}{I_1}\right)}{\log\left(\frac{V_2}{V_1}\right)}$$

理想的な ZnO バリスタは、図中のようにインパルス電流印加時の制限電圧をより低減する一方、連続使用電圧印加においては漏れ電流が極めて小さいものを指し、このときの非オーム性指数は非常に高くなる。これらの達成のためには、材料組成や製造プロセスの技術開発が不可欠である。それ以外に非オーム性を示すパラメータとして、動作開始電圧と制限電圧（インパルスを印加した際の電圧）の比が使われることもある。

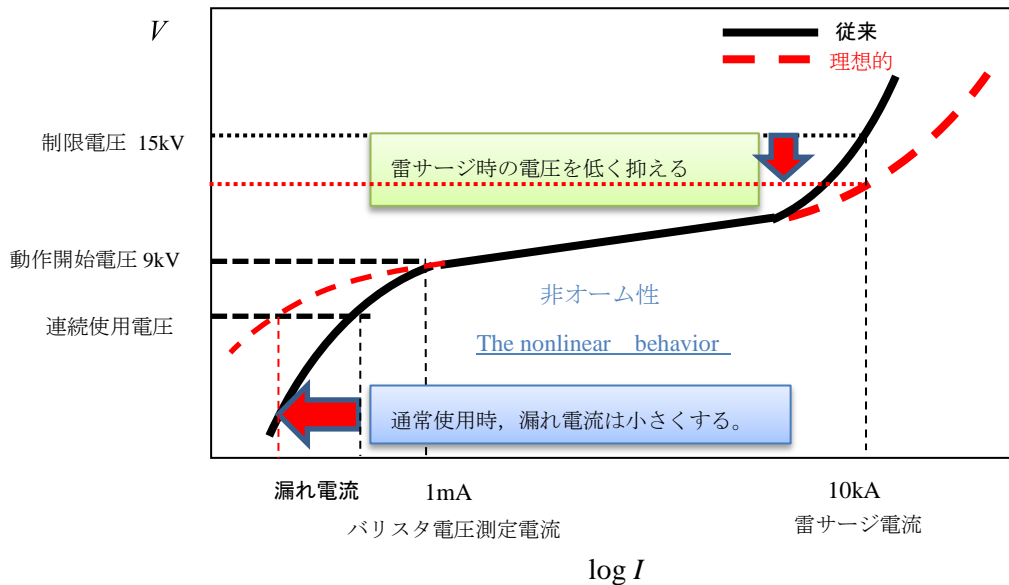


Fig.1.2.1 Ideal V-I characteristics of ZnO varistor

1.2.3 サージ (インパルス) 耐量特性

ZnO 素子の用途は、異常高電圧（雷サージ、開閉サージ及び静電気等）から機器を防護することである。その際、素子自身に大電流が流れる。この大電流に耐えうるかどうかの能力をサージ耐量またはインパルス耐量という。この耐量の指標は電流値（アンペア）であることが多い。しかしながら、この耐量は、そのインパルスの波形に依存する。ZnO 素子の信頼性を確保することを目的として、さまざまな規格で試験方法（インパルス電流波形、電流値及び印加回数等）が決められている。高圧システムに用いられている避雷器には、JEC 規格⁽⁷⁾⁽⁸⁾によって 4/10- μ s, 8/20- μ s および 2-ms 方形波によるインパルス耐量試験方法が規定されていた。その後、低圧システムに用いられる SPD の規格として、2004 年に制定、2014 年に改訂された JIS5381-11⁽¹⁰⁾では、新たに 10/350- μ s 波形が追加され、さらに多様なインパルス電流波形で ZnO 素子を試験することが必要となった。上記で述べた波形について、その代表例を Fig.1.2.2 に示すとともに、Table 1.2.1 に代表的な避雷器及び SPD の規格とそこで必要とされているインパルス波形の種類を示す。

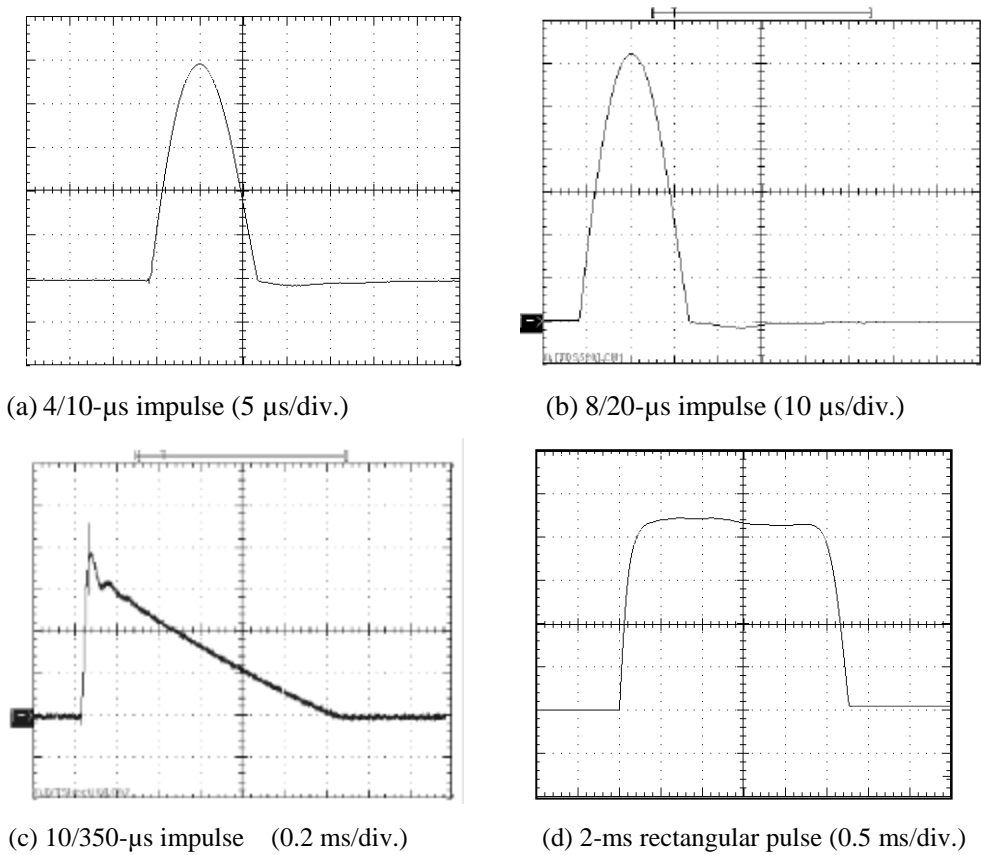


Fig.1.2.2. Test impulse current waveforms.

Table 1.2.1. Waveforms according to each standard

規格名	短波尾耐量	長波尾波形
IEC 60099-4 ⁽¹²⁾	4/10 μ s	2 ms
IEC 60099-8 ⁽¹³⁾	2/20 μ s, 4/10 μ s	-
IEC 61643-11 ⁽¹⁴⁾ (JIS 5381-11 ⁽¹⁰⁾)	8/20 μ s	10/350 μ s
JEC 2374 ⁽⁸⁾	4/10 μ s	2 ms

実際に種々の波形で試験すると、劣化（バリスタ電圧の低下）の状況、インパルスエネルギー耐量及び破壊様相（モード）が異なるため、それぞれについてそのメカニズムを考察することが重要である。また、種々の波形のインパルス電流に対する劣化については、交流電圧印加された状態でインパルス電流を繰り返し印加し、その漏れ電流の挙動を報告している例⁽¹⁵⁾もあるが、この実験条件では、素子の劣化が交流電圧印加時の課電寿命特性に依存するところも大きく、インパルスのみによる劣化の切り分けが困難である。これらの事象を説明するには、より包括的な観点で実験をし、その結果を解析することが必要である。

- インパルス発生装置概略とその回路図

Fig.1.2.3.に音羽電機工業で保有するインパルス試験装置の外観を示す。インパルス電流試験装置としては、LCRの組み合わせで生み出すものが多いが、場合によっては、10/350- μ s波形ではクローバー回路を用い組み合わせて波形を実現するものもあり Fig.1.2.4 にその回路図を示す。



Fig.1.2.3. Impulse generator

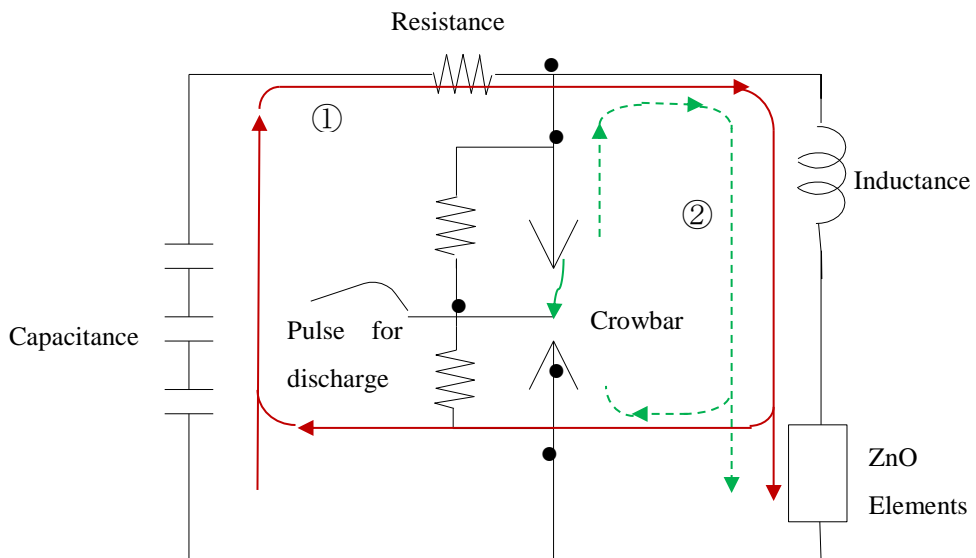


Fig.1.2.4. Test circuit of 10/350- μ s using crow-bar circuit

● インパルス耐量評価方法

インパルス耐量の表記方法としては、大きく 2 種類が良く使用されている。

1) ディレーティングカーブ (Fig.1.2.5 参照)

横軸に波形の波尾と縦軸に電流値を示し、回数ごとに曲線で示すというものである。この表記の仕方は、低圧のバリスタでよく用いられ、一般使用者にはわかりやすいものとなっている。しかしながら、このデータとしては、インパルスを複数回印加した後のバリスタ電圧の変化率が一定より下回ることで不良とみなしている場合がある。実際の素子の試験において、波形によって破壊モードが異なるため詳細な解析には適切でない場合がある。

2) $I-N$ (印加電流と印加回数)のグラフ (Fig.1.2.6 参照)

波形は固定し、電流値 (もしくはエネルギー値) を繰り返し印加することで何回まで耐えうるかをグラフ化したものである。この場合、波形が固定であるので、破壊そのものの現象メカニズムを考察するのに適している。

いずれにしても、縦軸としては、波形及び電流値もしくはそれらによって決まる電荷量となる。また、それに電圧を積算したエネルギーで評価する場合もあり、エネルギー耐量と呼ばれることもある。

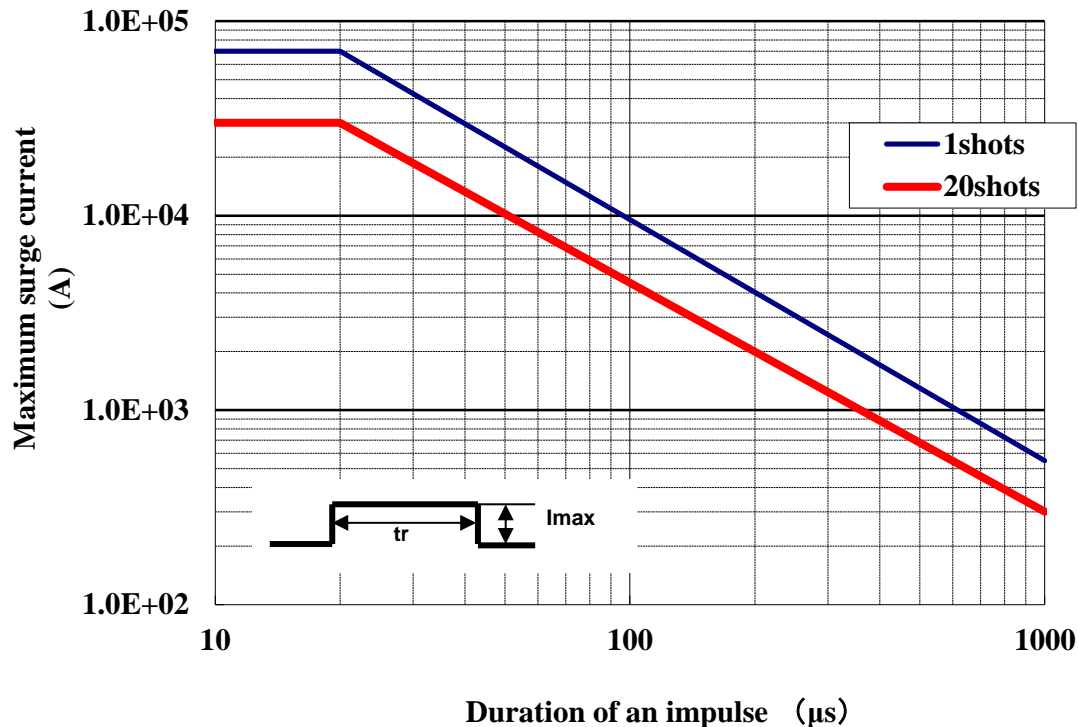


Fig. 1.2.5. Typical derating curve for 34mm square MOVs

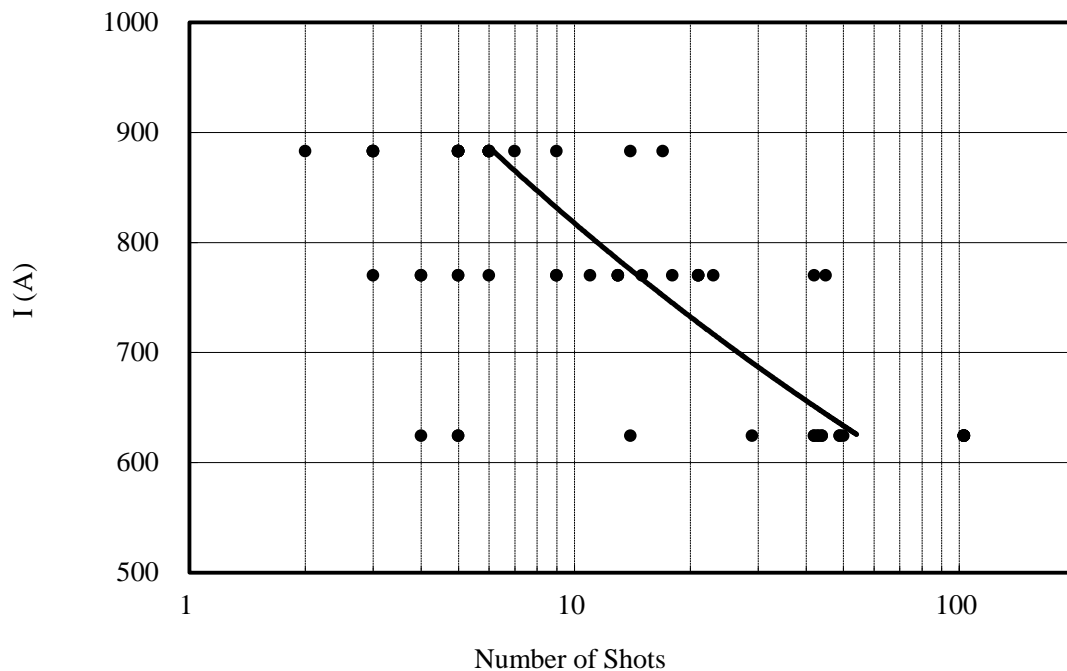


Fig. 1.2.6. Typical *I-N* graph for 41mm diameter MOVs

1.2.4 長期課電寿命特性

ZnO 素子の用途としては、雷サージから機器を防護するためのアレスタ(避雷器)や SPD (サージ防護デバイス) の内部要素として被保護機器に並列接続され、長期使用されるが、このとき雷サージのない通常使用状態でも ZnO 素子に連続使用電圧が常時印加されているため、微小な漏れ電流とそれに由来する電力損失 (ワットロス) が永続的に発生している。ZnO 素子の温度特性 (温度が上昇したときの電気抵抗値の変化) は負である、すなわち温度が上昇すると抵抗が下がり、さらに漏れ電流が増大する。このスパイラルが加速されると、徐々に ZnO 素子の温度が上昇していき、最悪の場合には破壊 (熱暴走) を引き起こす恐れがある。

そのため、IEC60099-4 ⁽¹²⁾等の国際規格によって、試験条件が決められている。また、合否判定基準としては、試験後の漏れ電流値が初期のそれと比較し増加しないことと及び試験期間を通じての最小値から 10 %増加しないことが規定されている。この試験基準を満たす方策としては、ZnO 設計として素子の動作開始電圧の設定及び ZnO 素子製造プロセス条件の最適化が挙げられる。また、直流課電と交流課電が素子に与える影響の違いなど調査が必要な点も残っており、本論文では包括的に調査を行っている。

1.2.5 その他、避雷器や SPD の仕様において考慮される性能

- 最大連続使用電圧及び定格電圧

避雷器及び SPD は、各使用電圧によって分類されている。避雷器の場合は、定格電圧及び最大連続使用電圧、SPD の場合は最大連続使用電圧に基づいて、ZnO 素子が設計されている。

最大連続使用電圧に対して、素子の課電性能を満足する課電率を基に動作開始電圧(バリスタ電圧)の下限値が決定される。

- **TOV (短時間過電圧) 耐性**

送電系統の地絡事故時に発生する高い電圧であるため、ZnO 素子に継続時間の長い大電流が流れることがある。ZnO 素子の設計時には、インパルス耐量や課電だけでなく、時間 (0.1 s から 1000 s) とその時耐える最大電圧の関係を示した TOV カーブについても、設計の考慮に入れておく必要がある。

- **短絡破壊時の破壊様相**

ZnO 素子が破壊時 (主にサージで劣化後のインパルスの重量や TOV) の壊れ方によって避雷器の筐体 (碍子やポリマー) の飛散や ZnO 素子そのものの飛散が発生すると周囲に被害を及ぼすことから、素子を強制的に劣化させて避雷器を短絡させる試験が避雷器規格には盛り込まれている。ZnO 素子設計においては、その破壊の仕方も考慮しておく必要がある。

1.3 材料科学的アプローチ

ZnO 素子について重要な電流電圧特性や非オーム性については、材料や組成配合に起因する度合いが大きい。代表的な組成配合は、主成分の ZnO と、0.2~1.5mol%の酸化ビスマス(Bi_2O_3)、酸化アンチモン(Sb_2O_3)及び酸化コバルト(Co_3O_4)等の添加物であり、それにアルミニウム(Al)やホウ素(B)などを微量添加している。また、微細構造としては、Fig.1.3.1 に示すように、簡易モデルとして ZnO 結晶と Bi_2O_3 を主体とした粒界及び粒界多重点の構造を持つ。しかしながら実際の微細構造においては、絶縁体であるスピネル相($\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$)が点在し、ZnO 粒子の粒径もいろいろと異なっている以外に Bi_2O_3 粒界層の厚みもさまざまに分布して、粒界構造も多様化している⁽¹⁵⁾。

実際の電子顕微鏡写真及び微細構造の模式図としては、Fig.1.3.1 のようになる。

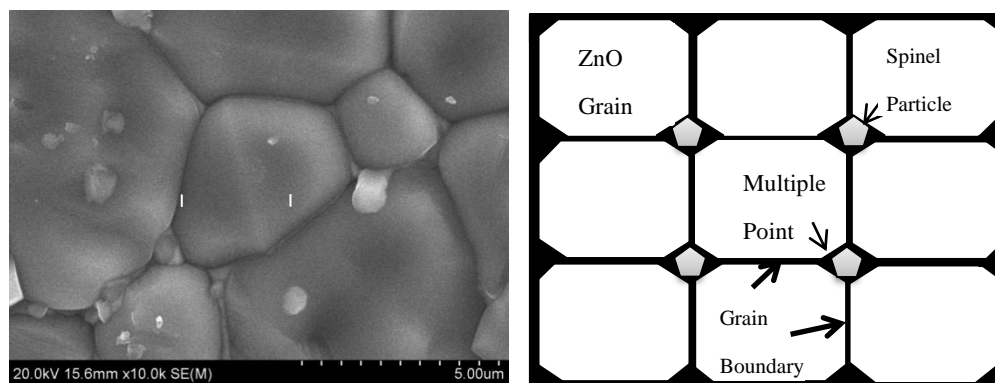


Fig.1.3.1 Microstructure of ZnO varistor elements

生成反応機構としては、主成分である ZnO と主添加物である Bi₂O₃ 及び Sb₂O₃ は昇温過程でパイロクロア相(Zn₂Bi₃Sb₃O₁₄)やスピネル相(Zn₇Sb₂O₁₂)を形成する。

その後、950 °C 近傍において、パイロクロア相は ZnO と反応して式(1)や Fig.1.3.2 で表わされるように Bi₂O₃ 主成分液相とスピネル相に変化し、スピネル相は必ずしも粒界の多重点だけに存在せず、不規則に点在している。この反応式(1)が ZnO 素子の微細構造を決定する上で基本となる一方、Co₃O₄ 等他の添加物は、直接的に反応式の中に関与はしないが、Bi₂O₃ 液相や ZnO 粒子、スピネル粒子に固溶し、電気特性の向上に寄与している⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾。

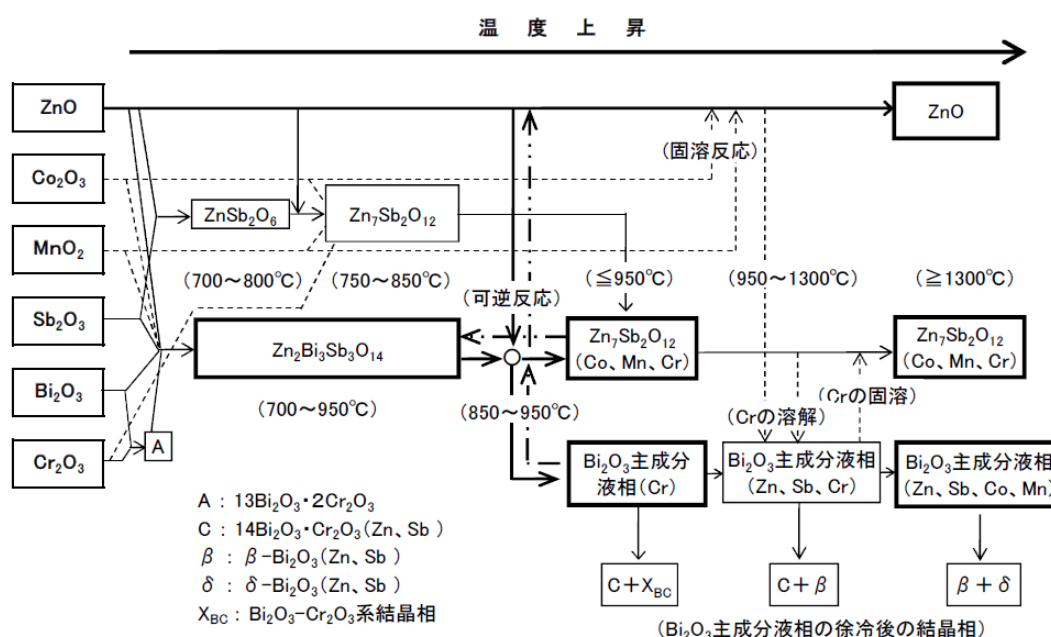
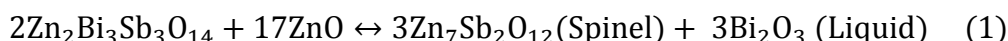


Fig.1.3.2 Production reaction diagram of ZnO varistors⁽¹⁷⁾

1.4 製造工法的アプローチ

一般にセラミックスは数種の添加物を含み、Fig.1.4.1 に示されるように焼成工程を含む多数の製造工程で作られるため、そこで管理すべき項目、要因は複雑多岐にわたる。そしてセラミックスはこの長い製造工程を辿るに伴って、「原料粉末」から「スラリー」、「造粒粉」、「成形体」、を経て最終の「焼結体」まで、何度も姿、形を変えながら特性が作りこまれて行くことになる。

ZnO 素子の場合も、「粉体処理工程」、「成形工程」、「焼結工程」、ならびに「加工工程」の全般にわたって科学的根拠に基づく条件設定によって、本来の目的である焼結体の緻密化、高均質化が図られる。製造工程の条件設定にあたっては、各工程をそれぞれ理想化する「個別最適」にとどまらず、すべての工程要因が最終の焼結体の理想化に向けての集約化につながる「全体最適」の考えに立つことが必要で、各工程でのばらつきを抑えることが性能ばらつきの低減につな

がる。

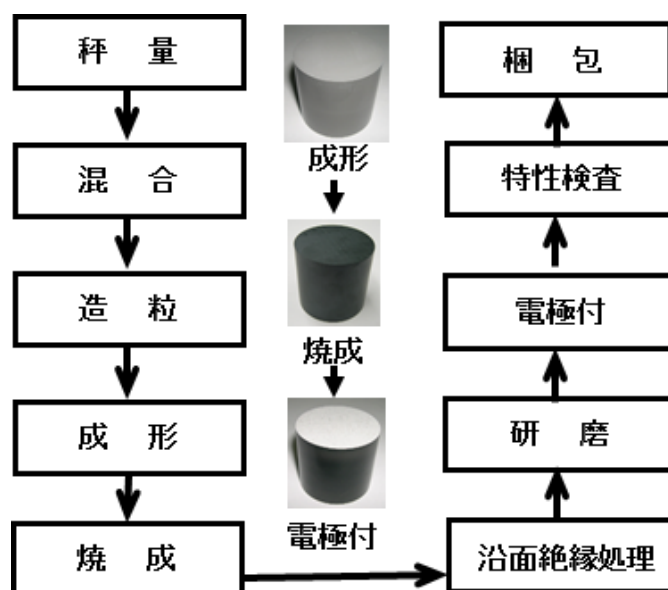


Fig.1.4.1 Mass production flow of ZnO varistor elements

1.5 本論文の目的

本論文にて検討する ZnO 素子の電気性能は、インパルス耐量、課電特性及び非オーム性である。

今までの先行研究は、定性的な研究が多く、各条件における個体差(ばらつきなど)は考慮されていない。しかしながら、実際の ZnO 素子設計では、限界性能を確認したうえで、ばらつきも考慮し全体の雷防護デバイスの設計を行うことが重要である。本論文は製造条件や試験条件におけるデータばらつきを把握するため、数多くの試料を試験し、これらの調査結果及びメカニズム解明を通じて、ZnO 素子設計パラメータの探索、電気性能に対する組成配合やセラミックス製造方法との関連性を明らかにすることで、最終的に ZnO 素子の性能向上及び最適な設計につなげることを目標とする。

そこで評価される性能ばらつきにおいては、ZnO 素子がセラミックスであるが故、均質性と兼ね合いが議論される。今回は、FDTD による計算(非線形素子の計算)を検討し、正しい計算結果を得ることを確認することも目標としている。

また、各メカニズムの考察については、電気的側面だけでなく、材料工学の観点からも考え、電子顕微鏡や元素分析、その他解析手法を使うことでそのメカニズムについての掘り下げを行った。

上記の ZnO 素子を設計、製造、使用するうえで、管理及び考慮されるべき項目及びその目標値を明確にすることを本論文の最終目的とする。

参考文献

-
- (1) M. Matsuoka, T. Hosokawa, H. Okinaka and K. Eda, “World-renowned invention born in Japan – Metal-Oxide varistor,” Ohm Co., (2009).
松岡道雄, 細川武, 沖中秀行, 江田和生:「日本が生んだ世界的発明—酸化亜鉛バリスタ」, オーム社 (2009)
 - (2) M. Matsuoka, T. Masuyama and Y. Iida, Proc. 1st Conference on Solid State Devices, Tokyo, 1969; Suppl. J. Jn. Soc. Appl. Phys., 39, p94 (1970)
 - (3) M. Matsuoka, “Non ohmic property of Zinc Oxide Ceramics”, Jpn. J. Appl. Phys., vol.10, No.6, pp.736 - 746 (1971)
 - (4) L. M. Levinson and H. R. Philipp, “ Zinc Oxide Varistors – A Review”, Ceram. Bull., Vol.65, pp.639 – 646, 1986
 - (5) K. Eda, “Zinc oxide varistors”, IEEE Electrical Insulation Magazine, Vol. 5, No. 6, pp. 28 – 41, November / December, 1989
 - (6) “State-of-the-art of metal-oxide surge arrester”, IEEJ Technical Report, (II) No. 130 (1982)
(in Japanese)
電気学会技術報告 (II部) 第130号「酸化亜鉛形避雷器の現状」 (1982)
 - (7) JEC 2371, “Insulator type surge arrester”, (2003).
JEC 2371 「がいし形避雷器」 (2003)
 - (8) JEC 2374, “Metal-Oxide Surge Arresters”, (2015)
JEC-2374, 酸化亜鉛形避雷器 (2015)
 - (9) “Technology trend of surge arrester for distribution line”, IEEJ Technical Report No.780 (2000)(in Japanese)
電気学会技術報告 第780号「配電用避雷装置の技術動向」 (2000)
 - (10) “JIS C 5381-11: 2014 ”Low voltage SPD - Part 11: Requirement and testing of low voltage SPD for low voltage distribution systems”.
JIS C 5381-11: 2014 「低圧サージ防護デバイス— 第11部：低圧配電システムに接続する低圧サージ防護デバイスの要求性能及び試験方法」
 - (11) IEC61643-331(Components for low voltage surge protective devices-Part 331:Specification for metal oxide varistors
 - (12) IEC60099-4 “Surge arresters – Part 4: Metal oxide surge arresters without gaps for a.c. systems (2009).
 - (13) IEC 60099-8 “Surge arresters – Part 8: Metal-oxide surge arresters with external gap (EGLA) for overhead transmission and distribution lines for a.c. systems above 1 kV” (2011)
 - (14) IEC61643-11 “Surge protective devices connected to low voltage power distribution systems - Part11: Performance and requirements and testing method” (2011).

- (15) Y. Fujiwara, Y. Shibuya, M. Imataki and T. Nitta, "Evaluation of surge degradation of metal oxide surge arrester" IEEE Trans. Power Apparatus and systems, Vol. PAS-101, No.4, pp.978-985 (1982)
- (16) E. Olsson and L. Dunlop: "Characterization of individual interfacial barriers in a ZnO varistor material", J. Appl. Phys., 66, 8, p3666-3675 (1989)
- (17) M. Inada:"Crystal phases of nonohmic Zinc oxide ceramics", Jpn. J. Appl. Phys., 17, p.1-10 (1978)
- (18) M. Inada:" Formulation mechanism of nonohmic Zinc oxide ceramics", Jpn. J. Appl. Phys., 19, p.409-419 (1980)

第2章 繰り返しインパルス耐量及び各種破壊モード

<要約>

本章及び第3章では、単発インパルスの挙動及び繰り返しインパルス耐量に関する調査、それに影響する因子の特定及び破壊や劣化のメカニズムの考察に着目する。

本章は、繰り返しインパルスに対する限界性能の確認、劣化及び破壊モードに影響する因子を探索した。加えて、その性能はばらつきが生じやすいため、複数の試料で試験を行いその安定性を評価する必要がある。本章では、繰り返しインパルス印加での試験波形とサージ耐量（電流値、回数）の関係に着目し、電氣的及び機械的な観点からそれらの破壊メカニズムを議論する。

具体的には従来の 2-ms 方形波波形、4/10- μ s 波形に加え、新たに 10/350- μ s 波形を追加して E(エネルギー)と N(回数)の性能を調査した。10/350- μ s 波形は急峻なインパルスと長波尾波形の両方の要因を併せ持つため、各因子を切り分けるために有益であると考えた。

また、4/10- μ s 及び 10/350- μ s インパルスについて、繰り返し印加前後のバリスタ電圧 (V_{1mA}) の変化も調査した。バリスタ電圧の変化と繰り返し耐量には直接的な相関がないが、 V_{1mA} はインパルスで受けたダメージの度合いを示しており、ダメージの把握のために管理することは重要である。

ZnO 素子のテクノロジーはセラミック材料工学に基づいており、そのサージ耐量は電氣的及び機械的メカニズムに関係している。加えて、直流または交流電流や規格で規定されたさまざまな形でのテスト条件（電流値、回数、インターバル等）が規定されており、ZnO 素子に印加される。しかしながら、ZnO 素子の破壊モードはインパルス波形によって異なる。考えられるインパルス破壊や劣化の要因を以下に示す。

- ・高電圧・高電界によるフラッシュオーバー
- ・高エネルギー吸収に伴う熱衝撃に起因する機械的割れ
- ・部分的なインパルスの電流集中によるピンホール貫通破壊
- ・劣化（バリスタ電圧の低下）

本章では、さまざまな波形を持った繰り返しインパルスにおける破壊までの耐量回数とバリスタ電圧の変化の調査を示し、ZnO 素子の破壊や劣化のメカニズムを考察した。

2-ms 長波尾波形では貫通破壊、4/10- μ s 波形では、機械的破壊及び沿面フラッシュオーバーが発生、10/350- μ s 波形では貫通破壊と機械的破壊が印加エネルギーに応じて発生するという、波形依存度の大きい結果となった。各破壊モードについての考察を Table 2.1 に示す。

加えて、バリスタ電圧の低下を示す劣化について、10/350- μ s と 4/10- μ s 波形において調査し、インパルス電流値との相関を確認した。また、 V_{1mA} より $V_{0.01mA}$ のほうがより敏感に変化する。 V_{1mA} がマイナスに変化する条件では、繰り返し印加により破壊するものが出ている。よって、素子に与えるダメージの度合いを測る指標としては最適と考える。しかし、その値自身には繰り返し

返し耐量回数との相関は確認されなかった。よって、劣化と破壊は直接的な相関はないと考える。

Table 1.Threal causes and factors for each failure mode

	電流波形	メカニズム	因子
機械的破壊 Mechanical failures	4/10 μ s, 10/350 μ s	初期から焼結体に含まれている欠陥がインパルス電流による急激な熱の発生に伴う機械的応力によって成長することによる。	この影響による繰り返し耐量回数は明らかに単位体積当たりのエネルギー耐量に依存する
貫通破壊 Pinhole failures	2 ms 10/350 μ s	ZnO 素子の電極端部の電流集中により発生する。電流集中点の温度上昇は、負の温度特性によりその点での熱暴走を引き起こす。	単位体積当たりのエネルギー耐量に依存する。インパルス電流印加のインターバルが短い場合や放熱が悪い場合は繰り返し耐量に影響する。
沿面フラッシュオーバー Flashover	4/10 μ s,	沿面放電の一形態である樹枝状放電痕が認められる。これは高い電界強度の繰り返しで、部分放電が発生し、それが沿面フラッシュオーバーへつながるメカニズムである。	高電圧印加に起因するため、単位厚みあたりの電界強度に依存する。

第3章 単発インパルス耐量及びその電流分布

<要約>

本章は、包括的に単発インパルス印加時のバリスタ電圧の変化を調査する。その結果、従来から知られている短波尾インパルスでのピーク電流値の依存性以外に、インパルス電荷量との関連性を探る。また、実際にインパルス印加後の ZnO 素子の抵抗分布測定から電流分布を予測して、その裏付けとして、FDTD による ZnO 素子素体内の電流分布計算の検討と導入を行っている。

FDTD 計算導入の意図としては、インパルス印加後の ZnO 素子の抵抗分布測定（スポット電極による）において外周部のみが抵抗低下しているため表皮効果を疑ったことによる。本論文では表皮効果の存在を再確認するため、FDTD 計算を行った。

その結果、4/10- μ s や 8/20- μ s の短波尾インパルス電流では、バリスタ電圧の低下は単一インパルス電流における単位面積当たりの通過電荷量に依存し、またその挙動は、同じ通過電荷量の 10/350- μ s や 2-ms 方形波のような継続時間の長い電流波形におけるバリスタ電圧変化の挙動とは異なることを確認した。

また、スポット電極によるバリスタ電圧分布測定の結果において、素子の外周部の劣化が確認され、その原因が短波尾インパルスによる電流集中にあるとして、その確認のために、電磁界解析による解析を試みた。その検討により得られた結論を以下に示す。

- 実測に基づく非線形 $V-I$ 特性を抵抗率-電界特性に変換し、それを関数近似した式を FDTD 解析に用いることによって、ZnO 素子各部の x, y および z 方向の各セルに非線形特性を持たせても、数値不安定を生じることなく計算することが可能となった。
- 非線形セルを、線形抵抗を持つセルで置き換えて構成したモデルの計算結果は、物理的に妥当であった。このため、非線形セルで構成した上記の計算結果も信頼できると考えられる。
- ZnO 素子に短波尾インパルス電流を印加した場合の素子内部の電流分布への表皮効果の影響は無視できる程度に小さいことが明らかになった。現実の ZnO 素子では、電流が端部に集中していると推測される実験結果を報告したが、これは表皮効果によるものではない。
- ZnO 素子の端部の $V-I$ 特性が、その他の部分の特性と若干異なっていると仮定した非線形モデルで FDTD 解析を行った結果では、わずかな特性の変化が電流分布に大きく影響することが明らかになった。現実の素子では焼成条件により、素子表面と内部で $V-I$ 特性にわずかな差が生じたと推測する。

以上を総括すると、バリスタ電圧の低下挙動は、単位面積当たりの電荷量に依存するという仮説を立てたが、短波尾インパルス電流に対するバリスタ電圧の変化挙動と、長波尾インパルス電流に対する挙動は一致するには至らなかった。この理由は、”側面部の $V-I$ 特性の向上“によると考えられる。

第4章 交流及び直流課電性能に関する研究

<要約>

本研究は ZnO 素子の課電寿命（長期安定性）に着目している。ZnO 素子は雷サージのない通常使用状態では ZnO 素子に連続使用電圧が常時印加されているため、微小な漏れ電流が永続的に発生している。これが時間とともに増加すると、徐々に ZnO 素子の温度が上昇していき、最悪の場合には破壊（熱暴走）を引き起こす恐れがあることから寿命に対する研究が今までなされた。また、直流課電について、はこれまで報告数は少なかったが、鉄道車両関連以外に近年、太陽光発電（PV）に使われるサージ防護デバイス（SPD）や HVDC 等直流で使用されることが多くなっていることより、重要視されている。

本研究では下記を重点項目として調査をし、各因子が与える影響を確認し、そのメカニズムを追求することを目的としている。

- 直流課電と交流課電が素子に与える影響の比較
- ZnO 素子の製造条件（焼成温度及び熱処理）変更時の漏れ電流挙動の分類
- 試験温度及び課電率（漏れ電流初期値）の影響
- 漏れ電流挙動とバリスタ電圧変化の関係調査

その検討により、得られた結論は以下のとおりである。

試料条件及び試験条件を変更し、試験結果を解析することで以下のことが分かった。

- 熱処理有無、焼成温度などの製造条件を変化させた試料を用い、課電時の漏れ電流挙動を調査し、分類した。その結果、直流課電、交流課電とも同様の4つのモードに分類に集約される。
- 直流課電と交流課電の比較を行い、熱処理に対する漏れ電流変化や課電試験後のバリスタ電圧の変化等が同じ傾向を示すことから、課電電圧の種類が素子の劣化に与える影響に、実用的には大きな差はないことを確認した。ただし直流課電のもとでは、漏れ電流の方向に対して劣化が非対称に進行する。
- 直流課電の場合も、交流課電性能と同じく、熱処理を最適化することで漏れ電流の経時的な増加を防止することができることを確認した。
- 漏れ電流挙動に影響するのは、熱処理以外には漏れ電流の初期値と試験温度である。これらにより、素子が発熱して温度が上昇することが劣化を加速する。
- 劣化に関しては、漏れ電流の挙動より数 μA ～ 数 mA の範囲でのバリスタ電圧の変化のほうが鋭敏に劣化傾向を反映する。1 mA よりも低電流でのバリスタ電圧測定、及び直流課電では両方向での測定がより有効である。

第5章 素子特性に影響を与える因子とその影響

<要約>

第2章から第4章までは、ZnO素子の電気特性について素子の因子や試験条件を変化させることでその挙動を確認し、その要因や挙動のメカニズムを論じてきた。本章では、反対にZnO素子の設計及び製造因子が各電気特性に与える影響を調査し、相互の関連性を俯瞰し再確認することを目的とする。また、具体的なZnO素子設計の事例も紹介する。

本章で取り上げる内容と電気特性の関連性を以下に示す

検討項目	影響を受ける電気特性
主添加物系（酸化ビスマス及び酸化アンチモン比）	非オーム性 及び 課電寿命
微量添加物系（アルミニウム添加）	非オーム性
製造工法及び条件	インパルス耐量
ZnO素子設計因子	非オーム性, インパルス耐量

これら検討により得られた結論は以下のとおりである。

- ZnO素子の課電時のワットロス低減の安定化は、ミクロ的には熱処理により粒界層に析出するZnOを制御し、マクロ的には組成配合や製造プロセスの最適化によりBi₂O₃粒界層並びに粒界多重点の均等分散化を図ることが重要であると考えられる。本研究の成果によって、ZnO素子の更なる長期課電特性安定化が期待される。
- ZnO素子におけるAl添加による大電流域での非オーム性の向上について、Al添加量と焼成温度を変えてZnO素子を作成し、V-I特性と静電容量値の測定並びに微細構造観察を行い、大電流域での非オーム性については、微細構造との関連性を基にした考察が重要であることが分かった。すなわちAl添加によってZnOの粒成長が抑制されることで、必然的に粒界層厚みの薄層化が進み、全体的に微細構造が均質化され、ZnO素子内部の高抵抗成分の体積減少につながることから、これによって大電流域での非オーム性が向上すると考える。
- 組成配合や製造プロセス因子は、異なる要求性能に対し影響を及ぼし、トレードオフの関係ではないため、個別に最適化したものが全体最適化につながると考えることができる。理想的なZnO素子を、必要な3性能（理想的な非線形性、エネルギー処理能力及び長期使用安定性）すべてが優れている素子と定義した場合、その実現のためには、Table 5.1に示すように、組成配合と製造条件のそれぞれの要素技術を最適化することが必須であると考えられる。

また、本論文で得られた各因子がZnO素子特性に与える影響については、再現性があることが確認されており、これらの知見によってZnO素子がそれぞれの用途に応じて商品・実用化されている。

Table 5.1 第2～4章での研究項目とZnO素子因子との関連性

ZnO素子因子		V-I特性 (理想的な非線形性)	インパルス耐量 (エネルギー処理能力)		課電特性 (長期使用安定性)
			破壊	劣化	
組成配合	Bi/Sbの比 及び熱処理条件	◎ (低電流領域の良化)	—	—	◎ (粒界部の微細構造に影響する)
	Alの微量添加	◎ (大電流領域・低電流領域の良化)	○ (制限電圧低下によるエネルギー量低下)		—
製造条件	混合造粒～焼成工程	—	◎ (均等分流化)	◎ (均等分流化)	○ (均等分流化)
	研磨～電極付け工程	—	◎ (沿面フラッシュオーバーや貫通破壊の防止)	—	

※◎…非常に影響を与える ○…影響を与える —…影響は少ない

第6章 結言

本論文では、ZnO 素子について、必要な 3 つの基本的性能について、限界性能も含め詳細に調査することにより、それぞれにメカニズムを明らかにした。

サージ及びインパルスによる破壊については、インパルスが与える電流波形の影響が発熱を原因とした機械的応力並びに電流集中による熱暴走に集約して考えることができることを示し、素子の設計で性能改善ができることを確認した。従来は、不均質として語られることが多かったが、その因子を材料面、製造プロセス面（製造装置等）の改善で弱めることができ、沿面フラッシュオーバーについては、発熱ではなく局所的な高電界がトリガーであることを確認できた。

サージ及びインパルスによる劣化について、従来、短波尾では劣化するが長波尾では劣化しないと報告され、インパルスの最大電流値のみがそれらに影響すると考えられてきたが、本研究でインパルスの電荷量も影響を与えていることを確認した。電磁界解析により素子内部の電流分布の時間変化を計算したが、表皮効果はほとんどないことが分かり、結果的に劣化に関する因子は、インパルスの最大電流、電荷量及び側面部の V-I 特性の良化であることが分かった。

長期課電においては、熱処理工程を追加することが、直流課電及び交流課電の双方の場合において、漏れ電流の安定化に必要不可欠であることを示した。また、熱処理する場合もしない場合も、その漏れ電流挙動は直流課電及び交流課電に差はないことも同時に確認した。しかしながら、直流課電の場合は、非対称劣化が発生し、その考慮が必要となってくる。この結論によって、長期課電に影響する要素が絞られ、粒界層及び粒界多重点の大きさ及び分布と熱処理条件との摺合せに集約されることを見出した。

また、漏れ電流安定化挙動について、それらは課電試験中の自身の発熱が加速要因となって漏れ電流が変化していくことを確認した。すなわち、自己発熱しない場合は漏れ電流は一定で変化しない。加速劣化試験で温度を高めて試験する意義は、それ自身が発熱する状態になった時にそこから熱暴走しないことを確認することにあると考える。上記のことは、漏れ電流の挙動が試験温度によって変わることからも言える。そのメカニズムについては、今後詳細な調査が必要である。

インパルス電流及び課電に対する劣化の指標は低電流領域のバリスタ電圧を測定することにより敏感に察知することができる。この指標と限界性能を関連付けることで、劣化度合評価が可能となり、実使用における避雷器及び SPD の点検における評価方法として有益である。しかしながら、劣化しているからすぐ破壊するという直接的な因果関係は得られなかった。破壊については、劣化の延長線上にあるが、破壊する時期や部位等の予測は困難であるとの結論に至った。

本論文では 10/350- μ s の試験データを数多く採取し、それらと他の波形での試験結果との関連付けを行った。この波形は、従来の短波尾波形及び長波尾波形による試験の両方の側面が確認される波形であり、インパルス耐量評価法として有益で新規性の高いものであると考える。

また、本研究で得たインパルスや課電試験のデータは、過去に報告されている例よりも素子の性能自体が高かった。これは、製造プロセスの最適化や材料開発に基づくものであり、発明時点から継続的な改善がなされてきたことを裏付ける。そのうえで、これらの素子の限界性能を確認することで、より本質的なデータを得ることができたと確信する。

非オーム性については、従来は酸化ビスマス及び酸化アンチモンとの生成反応式によって説明されていたが、その場合でもマイクロな粒界層の出来栄でなく、マクロ的な液相の分布が影響し、かつそれらと熱処理プロセスとの摺合せにより課電性能と非オーム性の両面で最適化されることを確認した。また、微量添加のアルミニウムによって、非オーム性は大きく良化する。このメカニズムは、原子価制御ではなく、粒成長抑制効果の過程でより均質な液相分布を形成することと考えており、独自の考えを打ち出した。

本論文で示された知見は、ZnO 素子の設計開発に適用され、従来品以上に破壊や劣化のしにくい避雷器や SPD の実現に貢献する。コンパクト化へのユーザーのニーズにこたえることは重要であるが、その分、課電やインパルス電流で温度上昇が高くなることは好ましくない。発熱を抑えるあるいは放熱設計を加えるなど ZnO 素子の熱コントロールが必要不可欠となる。そのうえで、素子の性能を最大限に発揮する設計が必要と考える。

以上、本論文で得られた知見は、今後の雷サージ防護デバイスの性能向上に有効であり、電力供給システムや情報通信システムの信頼性向上の一助となることが期待される。